

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 09-209099

(43)Date of publication of application : 12.08.1997

(51)Int.Cl.

C22F 1/18

B21B 3/02

C22C 14/00

(21)Application number : 08-022340

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 08.02.1996

(72)Inventor : FUJII HIDEKI  
KAWAKAMI SATORU**(54) PRODUCTION OF SEAMLESS TUBE MADE OF ALPHA PLUS BETA TITANIUM ALLOY****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of producing a seamless tube made of alpha plus beta titanium alloy, minimal in material anisotropy and having excellent mechanical properties.

**SOLUTION:** The seamless tube composed of alpha plus beta titanium alloy is produced on the piercing system. In this method, a solid billet is heated to a temp. not lower than the  $\beta$ -transformation point of the alloy and lower than  $\beta$ -transformation point +400° C) and formed into tube. Then, the tube is heated and held at a temp. not higher than the  $\beta$ -transformation point and not lower than the temp. at which the volume ratio between the alpha and the beta phase of this alloy becomes 1:1 in equilibrium state for  $\geq$ 20min. Subsequently, the tube is subjected to a first heat treatment consisting of cooling at a cooling velocity not lower than air cooling velocity and then to a second heat treatment consisting of holding at a temp. not lower than 550° C and not higher than the temp. at which the volume ratio between the alpha and the beta phase of this alloy becomes 7:3 in equilibrium state for 20min to <2hr.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-209099

(43) 公開日 平成9年(1997) 8月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 F 1/18			C 2 2 F 1/18	E
B 2 1 B 3/02			B 2 1 B 3/02	
C 2 2 C 14/00			C 2 2 C 14/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-22340

(22) 出願日 平成8年(1996) 2月8日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

(72) 発明者 藤井 秀樹

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内

(72) 発明者 川上 哲

東京都千代田区大手町 2 - 6 - 3 新日本  
製鐵株式会社内

(74) 代理人 弁理士 田村 弘明 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】  $\alpha + \beta$  型チタン合金製シームレス管の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 材質異方性が少なく、優れた機械的性質を有する、 $\alpha + \beta$  型チタン合金製シームレス管を製造する方法を提供する。

【解決手段】  $\alpha + \beta$  型チタン合金からなるシームレス管を、穿孔・圧延方式にて製造する方法において、中実ピレットを当該合金の  $\beta$  変態点以上で  $\beta$  変態点 + 400℃未満の温度に加熱し造管を行い、次いで  $\beta$  変態点以下で当該合金の  $\alpha$  相と  $\beta$  相の体積比が平行状態にて 1 : 1 となる温度以上に 20 分以上加熱保持した後、空冷以上の冷却速度で冷却する第 1 の熱処理を行い、次いで 550℃以上で当該合金の  $\alpha$  相と  $\beta$  相の体積比が平行状態で 7 : 3 となる温度以下に 20 分以上 2 時間未満の時間保持する第 2 の熱処理を行うことを特徴とする  $\alpha + \beta$  型チタン合金製シームレス管の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\alpha + \beta$  型チタン合金からなるシームレス管を、穿孔・圧延方式にて製造する方法において、中実ピレットを当該合金の  $\beta$  変態点以上で  $\beta$  変態点 + 400℃未満の温度に加熱し造管を行い、次いで  $\beta$  変態点以下で当該合金の  $\alpha$  相と  $\beta$  相の体積比が平行状態にて 1 : 1 となる温度以上に 20 分以上加熱保持した後、空冷以上の冷却速度で冷却する第 1 の熱処理を行い、次いで 550℃以上で当該合金の  $\alpha$  相と  $\beta$  相の体積比が平行状態で 7 : 3 となる温度以下に 20 分以上 2 時間未満の時間保持する第 2 の熱処理を行うことを特徴とする  $\alpha + \beta$  型チタン合金製シームレス管の製造方法。

【請求項2】  $\alpha + \beta$  型チタン合金が、酸素 + 窒素を合計で 0.25%重量%以上含有することを特徴とする請求項1記載の  $\alpha + \beta$  型チタン合金製シームレス管の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 $\alpha + \beta$  型チタン合金からなるシームレス管の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 チタン合金は、軽量、高強度、高耐食性を有することから、近年、地熱開発、海底油田・ガス田開発などの、大深度、高温、高腐食の極限環境に対応する素材として注目されている。特に、航空機等で実績の高い  $\alpha + \beta$  型チタン合金やこれに少量の Pd や Ru を添加し耐食性をさらに高めた高耐食性  $\alpha + \beta$  型チタン合金は、上記極限環境用素材として有力視されている。上記の用途では管が主要製品形状であり、チタン合金製管材の製造方法としては、板を曲げ加工し溶接する方法（溶接管）、熱間押し出しによる方法（シームレス管）、プラグミルを使用して穿孔・圧延により造管する方法（シームレス管）などが考えられる。このうち、プラグミルを使用した穿孔・圧延方式が最も歩留が高く、また製造効率も高いことから、材料そのものが既に高価なチタン合金では特に有利な方法である。加えて、特性の劣化が懸念される溶接部のないシームレス管が製造できることも上記極限環境用途としては適している。

【0003】 この方法で  $\alpha + \beta$  型チタン合金からなるシームレス管を製造する場合、 $\alpha + \beta$  型合金は  $\beta$  変態点以下の温度域では著しく変形抵抗が高く、また熱間延性も乏しいことから、 $\beta$  変態点以上の  $\beta$  単相域で熱間加工の大部分を行わなくてはならない。しかし、一般に、このような  $\beta$  単相域での強加工を行いこの歪みが十分に解放されないと、 $\beta$  変態点以下の温度で冷却中に析出する  $\alpha$  相の結晶方位がある特定方位を優先的に持つようになり、その結果著しい材質異方性を生じるようになる。この異方性は、熱間加工の後段階で素材が  $\alpha + \beta$  二相温度域にまで冷却され、そこで少量の加工が加わったとしてもほとんど解消せず、依然として強い異方性が残存す

る。

【0004】 このような強い異方性を解消するには、①  $\alpha + \beta$  域で高圧下の加工を行い、しかも圧延方向を 90° 回転させるいわゆるクロス圧延を行う、②  $\beta$  単相域の高温域で熱間加工を終了し、 $\beta$  変態点にまで冷却される間に  $\beta$  相中の塑性歪みを排除し、その後  $\beta$  変態点以下で析出する  $\alpha$  相の結晶方位が特定化しないようにする、③ 熱間加工後の素材を一度  $\beta$  変態点以上の温度にまで加熱し、新たな塑性歪みのない  $\beta$  結晶粒を生じさせ、その後で冷却し、析出する  $\alpha$  相の結晶方位が特定化しないようにする、などの方法が考えられる。しかし、①は、 $\alpha + \beta$  域での強加工を必要としており、プラグミルによる穿孔・圧延法には適用できない。また板の場合、クロス圧延が可能であるが、プラグミルではこれも困難である。②および③は、 $\beta$  相中の歪みが開放されると同時に、 $\beta$  結晶粒が粗大化するため、冷却後の機械的性質、特に延性が乏しくなるという欠点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上のような問題を解決し、材質異方性が少なく、優れた機械的性質を有する、 $\alpha + \beta$  型チタン合金製シームレス管を製造する方法を提供することを目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は、以下の通りである。

(1)  $\alpha + \beta$  型チタン合金からなるシームレス管を、穿孔・圧延方式にて製造する方法において、中実ピレットを当該合金の  $\beta$  変態点以上で  $\beta$  変態点 + 400℃未満の温度に加熱し造管を行い、次いで  $\beta$  変態点以下で当該合金の  $\alpha$  相と  $\beta$  相の体積比が平行状態にて 1 : 1 となる温度以上に 20 分以上加熱保持した後、空冷以上の冷却速度で冷却する第 1 の熱処理を行い、次いで 550℃以上で当該合金の  $\alpha$  相と  $\beta$  相の体積比が平行状態で 7 : 3 となる温度以下に 20 分以上 2 時間未満の時間保持する第 2 の熱処理を行うことを特徴とする  $\alpha + \beta$  型チタン合金製シームレス管の製造方法。

(2)  $\alpha + \beta$  型チタン合金が、酸素 + 窒素を合計で 0.25%重量%以上含有することを特徴とする (1) 記載の  $\alpha + \beta$  型チタン合金製シームレス管の製造方法。

## 【0007】

【発明の実施の形態】  $\alpha + \beta$  型チタン合金とは、室温における平衡状態で  $\alpha + \beta$  の二相を主相とし、 $\beta$  単相温度域からから焼き入れた場合に、全体あるいは一部がマルテンサイト変態する種類の合金で、Ti-6Al-4V、Ti-6Al-6V-2Sn、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo、Ti-6Al-1.7Fe-0.2Si、Ti-5.5Al-1Fe-0.15酸素-0.05窒素、Ti-5Al-2.5Feなどがこれに相当する。また、Ti-6Al-4V-0.2%Pdなど、PdやRuなどの白金族元素をさらに添加し耐食性

を上させた合金や侵入型不純物元素量を低減させたTi-6Al-4V-ELI (Extra-Low Interstitials) なども $\alpha + \beta$ 型チタン合金に属する。これら $\alpha + \beta$ チタン合金は、平衡状態において、FeTi相、 $\omega$ 相、シリサイド、Ti-Al系規則相、Ti-O系規則相、Ti-N系規則相、金属間化合物相などを含有するものがあるが、実質的には $\beta$ 変態点以下の温度域では $\alpha + \beta$ の二相を基本としており、 $\beta$ 変態点以上では $\alpha$ 相の体積分率は0で、それ以下の温度では温度の低下とともに $\alpha$ 相の割合が増加し、室温では、合金種によって異なるが、大体75~95%の $\alpha$ 相と残部 $\beta$ 相で構成されている。

【0008】さて、このような $\alpha + \beta$ 型チタン合金製シームレス管を、穿孔・圧延方式によって製造する方法において、本発明ではまず、中実ピレットを当該合金の $\beta$ 変態点以上で $\beta$ 変態点+400℃未満の温度に加熱し造管を行うこととした。ここで、造管とは、熱間加工工程を指しており、穿孔および延伸、磨管、定形、絞り等の一連の圧延加工工程を指している。

【0009】 $\beta$ 変態点以上に加熱することとしたのは、以下の理由による。すなわち、造管工程のうち加工量が多いのは、初期加工工程である穿孔、延伸の工程であり、この工程は熱間変形抵抗が低く熱間延性の高い $\beta$ 変態点以上の $\beta$ 単相域で行う必要があるからである。この工程では、加工量が多いため加工時に発熱しやすく、急激な温度変化は起こらないので、ピレットの加熱温度を $\beta$ 変態点以上にしておけば、大部分あるいは全ての加工を加工性に優れた $\beta$ 単相域で行うことができる。延伸以降の後段階の加工工程は、加工量が小さいので、変形抵抗が高く熱間延性の乏しい $\alpha + \beta$ 域で行うことも可能である。また、加熱温度を $\beta$ 変態点+400℃未満の温度としたのは、これ以上の温度に加熱すると生成した酸化スケールによるスリップが激しくこれも造管が不可能となるからである。

【0010】次に、熱間加工を終了した管を、 $\beta$ 変態点以下で、当該合金の $\alpha$ 相と $\beta$ 相の体積比が1:1となる温度以上に20分以上の時間加熱保持した後、空冷以上の冷却速度で冷却する第1の熱処理を行う。これは、 $\alpha + \beta$ 域の高温に加熱することにより、異方性の原因である特定結晶方位に方位集積した $\alpha$ 相の多くを $\beta$ 相に変態させ、しかもこの $\beta$ 相中の塑性歪みを解放するための工程である。ここで、加熱温度を $\beta$ 変態温度以下で、当該合金の $\alpha$ 相と $\beta$ 相の体積比が平衡状態にて1:1となる温度以上としたのは、 $\beta$ 変態点を越える温度に加熱すると $\beta$ 粒が粗大化し、機械的性質、特に延性が劣化するためであり、また、当該合金の $\alpha$ 相と $\beta$ 相の体積比が平衡状態にて1:1となる温度未満に加熱しても、特定方位に集積した $\alpha$ 相の多くがそのまま残存するため、異方性の低減効果があり現れず、本発明の効果が不十分となるからである。また、20分以上の時間加熱することを

必要としたのは、20分未満の時間の加熱では、 $\alpha$ 相から $\beta$ 相への変態が不十分で、平衡状態にはほど遠く、特定方位に方位集積した $\alpha$ 相が十分に消失しないからである。ここで、加熱時間の上限は特に指定しないが、これは $\alpha + \beta$ 二相域での加熱中には $\alpha$ 相および $\beta$ 相ともに結晶粒成長速度が遅く、10時間を超えるような長時間保持を行っても組織に大きな変化はないからである。しかし、エネルギー的観点から、また大気酸化の場合酸化損耗の観点から、管のサイズに応じた適切な時間加熱することが望ましい。

【0011】さて、この工程では、冷却を空冷以上に限定したが、その理由は以下の通りである。すなわち、空冷以上の冷却速度で冷却すると、特定方位に方位集積した $\alpha$ 相の体積分率はほぼそのまま室温まで凍結され、 $\beta$ 相は、微細なマルテンサイト組織に変態するか、特定方位に方位集積していないランダムな方位の微細針状 $\alpha$ 相が析出するか、あるいは、 $\beta$ 相が準安定状態で室温まで凍結される。これらのどの変化を生じるかは合金成分や加熱温度(冷却開始温度)によって異なるが、本発明に関する限りではどのような変化を生じるかは問題ではなく、特定温度域に加熱することにより、方位集積した $\alpha$ 相を減少させ、冷却中にこれを再び増やさないようにすることがポイントとなる。もし空冷よりも遅い冷却速度で冷却すると、 $\beta$ 相は冷却中に上記の組織変化、すなわち、マルテンサイト組織への変態、ランダム方位の微細針状 $\alpha$ 相の析出、準安定 $\beta$ 相の凍結のいずれの変化も生ぜず、減少はするものの残存している特定方位に集積した $\alpha$ 相が冷却中に再び成長し、結局熱処理前の強い異方性を有する状態に戻ってしまい、熱処理を行った効果がなくなってしまう。

【0012】さて、上記第1の熱処理に続いて、550℃以上で当該合金の $\alpha$ 相と $\beta$ 相の体積比が平行状態で7:3となる温度以下に20分以上2時間未満の時間保持する第2の熱処理を行う。この第2の熱処理の目的は、第1の熱処理の最終工程である空冷以上の冷却速度での冷却により生じた非平衡の不安定組織を安定化することである。この第2の熱処理温度では、平衡状態の $\alpha$ 相の体積分率は、先の第1の熱処理温度における $\alpha$ 相の体積分率よりも大きいので、第2の熱処理中に $\alpha$ 相の体積分率は増加する。

【0013】この増加分は以下に示す組織変化によりもたらされる。すなわち、第1の熱処理でマルテンサイトへ変態した組織は、微細な針状の $\alpha$ 相と $\beta$ 相に分解し、このときの $\alpha$ 相の結晶方位はランダムである。また、第1の熱処理の冷却中に析出したランダムな方位の微細針状 $\alpha$ 相は、若干の成長と合金元素の分配を通して安定化する。さらに、第1の熱処理の冷却で室温まで凍結された、準安定 $\beta$ 相中には、ランダムな結晶方位の微細な針状 $\alpha$ 相が析出する。これらいずれの変化を経由しても、新たに生成する $\alpha$ 相の結晶方位はランダムで、特定結晶

方位に集積していない。したがって、熱間加工直後の管の有する材質異方性は軽減される。しかも、本発明の工程を経て最終的に得られる組織は、第1の熱処理で消失しなかった比較的粗大な $\alpha$ 相（一次 $\alpha$ 相）とその間に生成した微細な針状 $\alpha$ 相（二次 $\alpha$ 相）からなっており、特に微細な二次 $\alpha$ 相の効果で、長さ方向と周方向の平均強度も通常の焼鈍材に比べると同等以上となる。

【0014】ここで、第2の熱処理の加熱温度を、550℃以上で当該合金の $\alpha$ 相と $\beta$ 相の体積比が平行状態で7:3となる温度以下としたのは、以下の理由による。すなわち、550℃未満の温度では、マルテンサイトが分解したり、凍結 $\beta$ 相に析出することにより生成する二次 $\alpha$ 相が微細すぎて、延性の低下を招く。また、第1の熱処理の冷却中に微細針状 $\alpha$ 相が生成していた場合でも、550℃未満の温度で熱処理をすると、この針状 $\alpha$ 相が若干の成長をするのではなく、この針状 $\alpha$ 相間に存在する $\beta$ 相中に極微細二次 $\alpha$ 相が析出し、延性の低下を招く。以上のように、いずれの場合にも、550℃未満の温度で第2の熱処理を行うことは、延性低下を生じる。また、当該合金の $\alpha$ 相と $\beta$ 相の体積比が平行状態で7:3となる温度以上だと、ランダムな方位の二次 $\alpha$ 相の量が少なく、異方性の改善効果が小さくなるためである。

【0015】また、第2の熱処理の時間を20分以上2時間未満としたのは、20分未満では元素の拡散が不十分で、平衡状態に近い十分安定な組織が得られないからであり、2時間以上の熱処理を行うと、既に形成された安定組織がさらに極端に安定な組織となるべく変化を生ずるためである。その変化とは、一次 $\alpha$ 相が二次 $\alpha$ 相を食って成長を始め、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の界面や $\alpha$ 相間の結晶粒界の少ない組織を目指そうとする現象であり、このような現象が起こると、特定方位に集積した $\alpha$ 相の割合が増え再び異方性が強くなることに加え、強度の上昇に寄与してきた二次 $\alpha$ 相の割合が減少するため、材料の強度も減少する傾向が現れる。

【0016】以上のように、本発明にて規定された、温度、時間、冷却速度等の範囲内で、中実ピレットを加

\*熱、造管し、さらに熱処理を行えば、材質異方性が少なく、優れた機械的性質を有する、 $\alpha + \beta$ 型チタン合金製シームレス管を製造することができる。なお、冷間矯正、切削加工等の少量の冷間加工は、第1の熱処理と第2の熱処理の間で行うと、第2の熱処理が歪み取り焼鈍を兼ねるので便利である。

【0017】さて、 $\alpha + \beta$ 型チタン合金において、酸素+窒素を合計で0.25重量%以上含有させることにより、本発明の製造法を有利に行うことができる。すなわち、酸素および窒素添加が、 $\beta$ 変態点以下の温度における $\alpha$ 相と $\beta$ 相の体積比の変化を緩やかにする効果があり、特に、0.25重量%以上の酸素+窒素を含有させると、第1の熱処理の温度範囲が顕著に拡大し、第1の熱処理が行いやすくなる。Ti-6Al-4Vの酸素および窒素含有量を高めに設定したTi-6Al-4V-X [O+N] 合金 (Xは0.25重量%以上) や酸素および窒素を主要元素として添加したTi-1.5Fe-0.5%酸素-0.04%窒素などがこれに相当する。

【0018】

【実施例】

【試験1】真空アーク溶解により、Ti-6Al-4V（酸素：0.18重量%、窒素：0.03重量%）、Ti-6Al-4V-ELI（酸素：0.10重量%、窒素：0.02重量%）、Ti-6Al-4V-0.29 [O+N]（酸素：0.19重量%、窒素：0.10重量%）、Ti-6Al-4V-ELI-0.1Pd（酸素：0.10重量%、窒素：0.02重量%、Pd：0.10重量%）の4種類の合金を溶解した。上記4種類の合金の、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の体積分率の温度依存性を図1に、また図1から読みとった $\beta$ 変態点、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の体積分率が1:1になる温度、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の体積分率が7:3になる温度を表1に示す。ここで、Ti-6Al-4V-ELIとTi-6Al-4V-ELI-0.1Pdの間にはほとんど差が検出されず、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の体積分率の温度依存性は両者とも同じであった。

【0019】

【表1】

合 金	酸素含有量 (重量%)	窒素含有量 (重量%)	$\beta$ 変態点	$\alpha$ 相と $\beta$ 相の体積分率が 1:1となる温度	$\alpha$ 相と $\beta$ 相の体積分率が 7:3となる温度	備 考
Ti-6Al-4V	0.18	0.03	980℃	925℃	805℃	
Ti-6Al-4V-ELI	0.10	0.02	970℃	910℃	795℃	
Ti-6Al-4V-0.29 [O+N]	0.19	0.10	1040℃	935℃	810℃	
Ti-6Al-4V-ELI-0.1Pd	0.10	0.02	970℃	910℃	795℃	0.10重量%のPd含有

【0020】これら鋳塊を分塊圧延によって215mm×215mmの正方形断面の中実ピレットとし、プラグミル方式により内径150mm、肉厚20mmに造管し、さらに50cm長さ切断後熱処理を行った。そして周方向および長さ方向と平行に、評点距離30mm、評点間の直径

6.25mmの丸棒試験片を切り出し引張試験を行った。ピレットの加熱条件、熱処理条件および引張試験結果は表2、表3、表4、表5に示す通りである。

【0021】

【表2】

試験 番号	ビレットの 加熱温度	第1の熱処理			第2の熱処理		長さ方向の引張特性		周方向の引張特性		備 考
		加熱温度	保持時間	冷却条件	加熱温度	保持時間	引張強さ	伸 び	引張強さ	伸 び	
1	1050℃	750℃	1 h	空冷	—	—	921MPa	13.0%	1030MPa	6.1%	従来例
2	1020℃	950℃	1 h	水冷	700℃	1 h	970MPa	13.0%	1019MPa	10.1%	実施例
3	960℃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	比較例
4	1230℃	950℃	1 h	水冷	700℃	1 h	959MPa	11.9%	1020MPa	10.3%	実施例
5	1350℃	950℃	1 h	水冷	700℃	1 h	951MPa	11.1%	1011MPa	8.8%	実施例
6	1420℃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	比較例
7	1230℃	1020℃	1 h	水冷	700℃	1 h	927MPa	6.0%	939MPa	5.3%	比較例
8	1230℃	970℃	1 h	水冷	700℃	1 h	980MPa	10.2%	1034MPa	8.8%	実施例
9	1230℃	940℃	1 h	水冷	700℃	1 h	954MPa	11.9%	1008MPa	11.0%	実施例
10	1230℃	910℃	1 h	水冷	700℃	1 h	929MPa	13.4%	1033MPa	6.7%	比較例
11	1230℃	940℃	30分	水冷	700℃	1 h	955MPa	12.0%	1004MPa	11.0%	実施例
12	1230℃	940℃	10分	水冷	700℃	1 h	924MPa	12.7%	1024MPa	7.2%	比較例
13	1230℃	940℃	1 h	空冷	700℃	1 h	951MPa	12.3%	1017MPa	10.3%	実施例
14	1230℃	940℃	1 h	炉冷	700℃	1 h	916MPa	13.1%	1010MPa	4.9%	比較例

【0022】

【表3】

試験 番号	ビレットの 加熱温度	第1の熱処理			第2の熱処理		長さ方向の引張特性		周方向の引張特性		備 考
		加熱温度	保持時間	冷却条件	加熱温度	保持時間	引張強さ	伸 び	引張強さ	伸 び	
15	1230℃	750℃	1 h	空冷	—	—	870MPa	15.2%	989MPa	8.2%	従来例
16	1230℃	990℃	1 h	水冷	700℃	1 h	880MPa	8.3%	890MPa	7.2%	比較例
17	1230℃	950℃	1 h	水冷	700℃	1 h	931MPa	12.0%	979MPa	10.8%	実施例
18	1230℃	925℃	1 h	水冷	700℃	1 h	908MPa	13.8%	968MPa	12.9%	実施例
19	1230℃	895℃	1 h	水冷	700℃	1 h	880MPa	14.7%	980MPa	9.1%	比較例

【0023】

【表4】

試験 番号	ビレットの 加熱温度	第1の熱処理			第2の熱処理		長さ方向の引張特性		周方向の引張特性		備 考
		加熱温度	保持時間	冷却条件	加熱温度	保持時間	引張強さ	伸 び	引張強さ	伸 び	
20	1230℃	750℃	1 h	空冷	—	—	1020MPa	12.0%	1139MPa	4.5%	比較例
21	1230℃	1060℃	1 h	水冷	700℃	1 h	1029MPa	4.3%	1051MPa	3.3%	比較例
22	1230℃	1020℃	1 h	水冷	700℃	1 h	1079MPa	9.1%	1129MPa	8.1%	実施例
23	1230℃	970℃	1 h	水冷	700℃	1 h	1084MPa	10.0%	1120MPa	8.4%	実施例
24	1230℃	950℃	1 h	水冷	700℃	1 h	1058MPa	10.1%	1115MPa	8.9%	実施例
25	1230℃	920℃	1 h	水冷	700℃	1 h	1030MPa	9.9%	1130MPa	5.2%	比較例

【0024】

【表5】

試験 番号	ビレットの 加熱温度	第1の熱処理			第2の熱処理		長さ方向の引張特性		周方向の引張特性		備 考
		加熱温度	保持時間	冷却条件	加熱温度	保持時間	引張強さ	伸 び	引張強さ	伸 び	
26	1230℃	750℃	1 h	空冷	—	—	870MPa	14.9%	981MPa	8.0%	従来例
27	1230℃	925℃	1 h	水冷	815℃	1 h	879MPa	14.9%	981MPa	7.7%	比較例
28	1230℃	925℃	1 h	水冷	780℃	1 h	903MPa	15.0%	953MPa	12.9%	実施例
29	1230℃	925℃	1 h	水冷	700℃	1 h	908MPa	14.3%	958MPa	13.2%	実施例
30	1230℃	925℃	1 h	水冷	600℃	1 h	915MPa	12.9%	965MPa	12.5%	実施例
31	1230℃	925℃	1 h	水冷	570℃	1 h	925MPa	12.1%	969MPa	11.5%	実施例
32	1230℃	925℃	1 h	水冷	530℃	1 h	954MPa	9.2%	991MPa	9.5%	比較例
33	1230℃	925℃	1 h	水冷	570℃	15分	928MPa	9.5%	958MPa	9.2%	比較例
34	1230℃	925℃	1 h	水冷	750℃	30分	908MPa	14.4%	955MPa	13.0%	実施例
35	1230℃	925℃	1 h	水冷	750℃	1 h 50分	905MPa	13.4%	952MPa	12.8%	実施例
36	1230℃	925℃	1 h	水冷	750℃	2 h 15分	870MPa	12.9%	951MPa	9.9%	比較例

【0025】表2は、Ti-6Al-4Vに対して行った試験の条件とその結果である。試験番号1は、 $\beta$ 変態点直上にビレットを加熱し、造管し、通常の焼鈍を行った従来例である。長さ方向の引張特性は10%以上の高い伸びを有しているものの、引張強さは950MPa以下の低い値であり、一方で周方向の引張特性は引張強さは1000MPa以上の高い値であるが、伸びが8%未満の低い値になっており、長さ方向と周方向で強い異方性が生じている。周方向と長さ方向の引張強さの差は100MPa以上にもなっている。

【0026】これに対し、本発明の実施例である試験番号2、4、5、8、9、11、13では、長さ方向と周方向の引張強度の差がいずれも70MPa以下に軽減さ

れている。また、長さ方向の引張特性は、いずれも950MPa以上の高い引張強さと10%以上の伸び値を有しており、周方向の引張特性も、1000MPa以上の高い引張強さと8%以上の高い伸び値を有しており、材質異方性が小さくなっていることに加え、高い強度と延性が得られている。

【0027】一方、比較例である試験番号3は、ビレットの加熱温度が本発明における下限値である $\beta$ 変態点未満であったため、 $\alpha$ 相が析出し変形抵抗が高くなり熱間加工ができなかった。また、試験番号6では、ビレットの加熱温度が本発明における上限値を超えたため、酸化スケールによるスリップが激しくこれも造管が不可能であった。

【0028】試験番号7は第1の熱処理の加熱温度が本発明の上限値である $\beta$ 変態点を越えたため、異方性は解消しているが、 $\beta$ 粒が粗大化し機械的性質、特に延性が劣化した。また、試験番号10、12、14は長さ方向と周方向の引張強さの差がいずれも90MPa以上あり強い異方性を有しており、また長さ方向の強度が950MPa以下、周方向の伸びが8%以下の低い値となっている。この理由は、試験番号10では第1の熱処理の加熱温度が本発明の下限値未満であったためであり、試験番号12では、第1の熱処理の保持時間が本発明の下限値より短かったためであり、試験番号14では第1の熱処理後の冷却速度が本発明で規定された空冷以上ではなく、炉冷であったためである。

【0029】表3は、Ti-6Al-4V-ELIに対して行った試験の条件とその結果である。試験番号15は、 $\beta$ 変態点以上にピレットを加熱し、造管し、通常の焼鈍を行った従来例である。長さ方向の引張特性は12%以上の高い伸びを有しているものの引張強さは900MPa以下の低い値であり、一方で周方向の引張特性は、引張強さは950MPa以上の高い値であるが伸びが10%未満の低い値になっており、長さ方向と周方向で強い異方性が生じている。周方向と長さ方向の引張強さの差は100MPa以上にもなっている。

【0030】これに対し、本発明の実施例である試験番号17、18では、長さ方向と周方向の引張強度の差がいずれも60MPa以下に軽減されている。また、長さ方向の引張特性は、いずれも900MPa以上の高い引張強さと12%以上の高い伸び値を有しており、周方向の引張特性も950MPa以上の高い引張強さと10%以上の高い伸び値を有しており、材質異方性が小さくなっていることに加え、高い強度と延性が得られている。

【0031】一方、試験番号16は第1の熱処理の加熱温度が本発明の上限値である $\beta$ 変態点を越えたため、異方性は解消しているが、 $\beta$ 粒が粗大化し機械的性質、特に延性が劣化した。また、試験番号19は長さ方向と周方向の引張強さの差が100MPaあり強い異方性を有しており、また長さ方向の強度が900MPa以下、周方向の伸びが10%以下の低い値となっている。この理由は、第1の熱処理の加熱温度が本発明の下限値未満であったためである。

【0032】表4は、Ti-6Al-4V-0.29[O+N]に対して行った試験の条件とその結果である。試験番号20は、 $\beta$ 変態点以上にピレットを加熱し、造管し、通常の焼鈍を行った比較例である。長さ方向の引張特性は9%以上の高い伸びを有しているものの引張強さは1050MPa以下で高濃度の酸素、窒素を含有している割には低い値であり、一方で周方向の引張特性は、引張強さ1100MPa以上の高い値であるが伸びが7%未満の低い値になっており、長さ方向と周方向で強い異方性が生じている。周方向と長さ方向の引張

強さの差は100MPa以上にもなっている。

【0033】これに対し、本発明の実施例である試験番号22、23、24では、長さ方向と周方向の引張強度の差がいずれも60MPa以下に軽減されている。また、長さ方向の引張特性は、いずれも1050MPa以上の高い引張強さと9%以上の高い伸び値を有しており、周方向の引張り特性も1100MPa以上の高い引張強さと8%以上の高い伸び値を有しており、材質異方性が小さくなっていることに加え、高い強度と延性が得られている。

【0034】一方、試験番号21は第1の熱処理の加熱温度が本発明の上限値である $\beta$ 変態点を越えたため、異方性は解消しているが、 $\beta$ 粒が粗大化し機械的性質、特に延性が劣化した。また、試験番号25は長さ方向と周方向の引張強さの差が100MPaあり強い異方性を有しており、また長さ方向の強度が1050MPa以下、周方向の伸びが8%以下の低い値となっている。この理由は、第1の熱処理の加熱温度が本発明の下限値未満であったためである。

【0035】さて、表1に示したように、酸素+窒素の総量は、Ti-6Al-4Vでは0.21重量%、Ti-6Al-4V-ELIでは0.12重量%、Ti-6Al-4V-0.29[O+N]では0.29重量%である。また図1および表1に示したように本発明の第1の熱処理の温度範囲はTi-6Al-4Vでは925~990℃間の65℃、Ti-6Al-4V-ELIでは910~970℃間の60℃、Ti-6Al-4V-0.29[O+N]では935~1040℃間の105℃であり、0.25重量%以上の酸素+窒素を含むTi-6Al-4V-0.29[O+N]では第1の熱処理温度範囲が明らかに拡大しており、実際この広い温度範囲において本発明の効果が現れることが、試験番号22、23、24に示されている。

【0036】表5は、Ti-6Al-4V-0.1Pdに対して行った試験の条件とその結果である。試験番号26は、 $\beta$ 変態点以上にピレットを加熱し、造管し、焼鈍を行った従来例である。長さ方向の引張特性は12%以上の高い伸びを有しているものの引張強さは900MPa以下で低い値であり、一方で周方向の引張特性は、引張強さは950MPa以上の高い値であるが伸びが10%未満の低い値になっており、長さ方向と周方向で強い異方性が生じている。周方向と長さ方向の引張強さの差は100MPa以上にもなっている。

【0037】これに対し、本発明の実施例である試験番号28、29、30、31、34、35では、長さ方向と周方向の引張強度の差がいずれも50MPa以下に軽減されている。また、長さ方向の引張特性は、いずれも900MPa以上の高い引張強さと12%以上の高い伸び値を有しており、周方向の引張特性も950MPa以上の高い引張特性と10%以上の高い伸び値を有してお

り、材質異方性が小さくなっていることに加え、高い強度と延性が得られている。

【0038】一方、試験番号27では、第2の熱処理における加熱温度が本発明の上限値を超えたため、異方性の軽減効果が小さく、また長さ方向の強度が900MPa以下の低い値となり、周方向の伸びも10%未満の低い値となった。また、試験番号32では、第2の熱処理の加熱温度が低すぎたため、長さ方向、周方向ともに延性が低下し（10%未満の伸び値）、試験番号33では、第2の熱処理の保持時間が短すぎたため、組織が安定化されず延性が劣化した。また、試験番号36では本発明における上限値を超えて、第2の熱処理を行ったため、周方向と長さ方向の引張強さの差が80MPa以上の大きな値になり、しかも長さ方向の強度が900MPa以下、周方向の伸びが10%以下の低い値になった。

【0039】[試験2] 真空アーク溶接後分塊圧延によって、215mm×215mmの正方形断面のTi-1.5重量%Fe-0.5重量%酸素-0.04重量%窒素合\*

\*金（以下Ti-1.5Fe-0.5[O]-0.04[N]と記す）の中実ピレットを作製し、プラグミル方式により内径150mm、肉厚20mmに造管し、さらに50cm長さに切断後熱処理を行った。本合金のα相とβ相の体積分率の温度依存性は図2に示す通りであり、β変態点は96.5℃、α相とβ相の体積比が1:1になる温度は820℃、α相とβ相の体積比が7:3になる温度は755℃である。この合金では酸素+窒素が0.25重量%をはるかに超える0.54重量%添加されており、そのため、第1の熱処理の加熱温度範囲は820～965℃間の145℃となっており、試験1で示した例よりもさらに広がっている。この管から周方向および長さ方向と平行に、評点距離30mm、評点間の直径6.25mmの丸棒試験片を切り出し引張試験を行った。ピレットの加熱条件、熱処理条件および引張試験結果は表6に示す通りである。

【0040】

【表6】

試験番号	ピレットの加熱温度	第1の熱処理			第2の熱処理		長さ方向の引張特性		周方向の引張特性		備考
		加熱温度	保持時間	冷却条件	加熱温度	保持時間	引張強さ	伸び	引張強さ	伸び	
37	1000℃	700℃	1h	空冷	—	—	920MPa	18.0%	1033MPa	8.1%	比較例
38	1000℃	930℃	1h	水冷	700℃	1h	969MPa	18.0%	1021MPa	12.2%	実施例
39	950℃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	比較例
40	980℃	930℃	1h	水冷	700℃	1h	960MPa	16.9%	1019MPa	11.8%	実施例
41	1000℃	980℃	1h	水冷	700℃	1h	929MPa	11.0%	941MPa	8.7%	比較例
42	1000℃	950℃	1h	水冷	700℃	1h	975MPa	16.8%	1036MPa	11.0%	実施例
43	1000℃	840℃	1h	水冷	700℃	1h	954MPa	18.2%	1010MPa	13.2%	実施例
44	1000℃	800℃	1h	水冷	700℃	1h	931MPa	18.8%	1035MPa	8.9%	比較例
45	1000℃	930℃	30分	水冷	700℃	1h	957MPa	18.8%	1012MPa	13.8%	実施例
46	1000℃	930℃	10分	水冷	700℃	1h	922MPa	17.5%	1026MPa	9.2%	比較例
47	1000℃	930℃	1h	空冷	700℃	1h	953MPa	18.7%	1019MPa	12.0%	実施例
48	1000℃	930℃	1h	炉冷	700℃	1h	913MPa	18.0%	1012MPa	6.7%	比較例
49	1000℃	930℃	1h	水冷	770℃	1h	928MPa	17.8%	1032MPa	7.8%	比較例
50	1000℃	930℃	1h	水冷	740℃	10分	949MPa	12.5%	1000MPa	9.7%	比較例
51	1000℃	930℃	1h	水冷	740℃	30分	958MPa	17.4%	1002MPa	13.7%	実施例
52	1000℃	930℃	1h	水冷	650℃	2h10分	918MPa	17.3%	998MPa	9.6%	比較例
53	1000℃	930℃	1h	水冷	650℃	1h50分	965MPa	15.9%	1005MPa	12.7%	実施例
54	1000℃	930℃	1h	水冷	570℃	1h50分	973MPa	17.1%	1009MPa	12.5%	実施例
55	1000℃	930℃	1h	水冷	530℃	1h50分	1004MPa	11.2%	1054MPa	8.0%	比較例

【0041】表6において、試験番号37は、β変態点以上にピレットを加熱し、造管し、焼鈍を行った比較例である。長さ方向の引張特性は15%以上の高い伸びを有しているものの、引張強さは950MPa以下の低い値であり、一方で周方向の引張特性は、引張強さは1000MPa以上の高い値であるが、伸びが10%未満の低い値になっており、長さ方向と周方向で強い異方性が生じている。周方向と長さ方向の引張強さの差は100MPa以上にもなっている。

【0042】これに対し、本発明の実施例である試験番

号38、40、42、43、45、47、51、53、54では、長さ方向と周方向の引張強度の差がいずれも70MPa以下に軽減されている。また、長さ方向の引張特性は、いずれも950MPa以上の高い引張強さと15%以上の高い伸び値を有しており、周方向の引張特性も1000MPa以上の高い引張強さと10%以上の高い伸び値を有しており、材質異方性が小さくなっていることに加え、高い強度と延性が得られている。

【0043】一方、比較例である試験番号39は、ピレットの加熱温度が本発明における下限値であるβ変態点

未満であったため、 $\alpha$ 相が析出し変形抵抗が高くなり、熱間加工ができなかった。

【0044】試験番号41は第1の熱処理の加熱温度が本発明の上限値である $\beta$ 変態点を超えたため、異方性は解消しているが、 $\beta$ 粒が粗大化し機械的性質、特に延性が劣化した。また、試験番号44、46、48は長さ方向と周方向の引張強さの差がいずれも90MPa以上あり強い異方性を有しており、また長さ方向の強度が950MPa以下、周方向の伸びが10%以下の低い値となっている。この理由は、試験番号44では第1の熱処理の加熱温度が本発明の下限値未満であったためであり、試験番号46では第1の熱処理の保持時間が本発明の下限値より短かったためであり、試験番号48では第1の熱処理後の冷却速度が本発明で規定された空冷以上ではなく、炉冷であったためである。

【0045】また、試験番号49では第2の熱処理における加熱温度が本発明の上限値を超えたため、異方性解消効果が小さく、また長さ方向の強度が950MPa以下の低い値となり、周方向の伸びも10%未満の低い値となった。また、試験番号55では、第2の熱処理の加熱温度が低すぎたため、長さ方向、周方向ともに延性が劣化し、長さ方向では15%未満、周方向では10%未\*

\*満の値しか得られなかった。試験番号50では第2の熱処理の保持時間が短すぎたため、組織の安定化がされず延性が低下した。また試験番号52では本発明における上限値を超えて第2の熱処理を行ったため、周方向と長さ方向の引張強さの差が70MPa以上の大きな値になり、しかも長さ方向の強度が950MPa以下、周方向の伸びが10%以下の低い値となった。

#### 【0046】

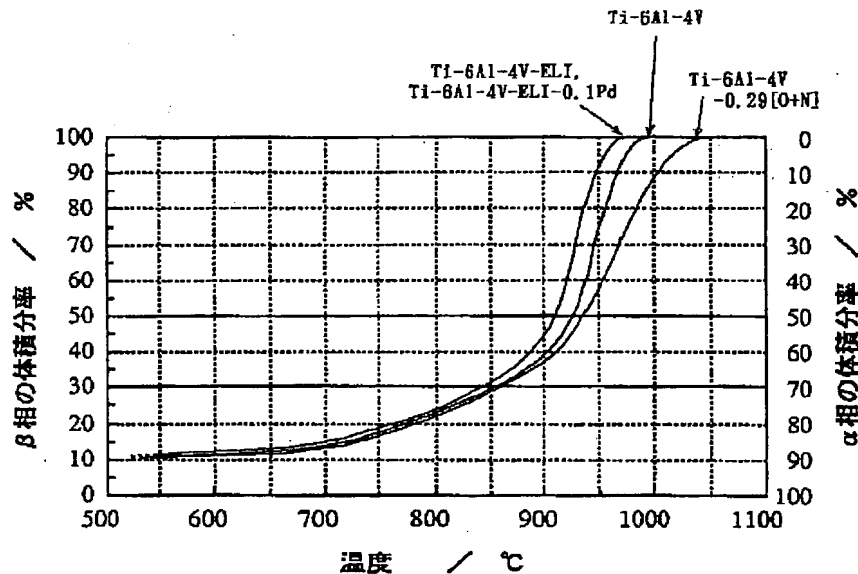
【発明の効果】以上説明したように、本発明により材質異方性が少なく、優れた機械的性質を有する $\alpha + \beta$ 型チタン合金製シームレス管を製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】Ti-6Al-4V、Ti-6Al-4V-ELI、Ti-6Al-4V-0.29[O+N]、Ti-6Al-4V-ELI-0.1Pdの平行状態における $\beta$ 相および $\alpha$ 相の体積分率の温度依存性を示す図である。ここで、Ti-6Al-4V-ELIとTi-6Al-4V-ELI-0.1Pdには顕著な差が認められなかったため、両者は同一曲線で示されている。

【図2】Ti-1.5Fe-0.5[O]-0.04[N]の平行状態における $\beta$ 相および $\alpha$ 相の体積分率の温度依存性を示す図である。

【図1】



【図2】

